

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—189548

⑤ Int. Cl.³

G 01 N 27/22

H 01 C 7/00

識別記号

庁内整理番号

6928—2G

6918—5E

④ 公開 昭和58年(1983)11月5日

発明の数 1

審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ Alの陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子の製造方法

⑯ 発明者 野村彰

富山県上新川郡大沢野町下大久

保3158番地北陸電気工業株式会

社内

⑰ 特 願 昭57—70520

⑱ 出 願 昭57(1982)4月28日

⑲ 発明者 小原陽三

富山県上新川郡大沢野町下大久

保3158番地北陸電気工業株式会

社内

⑳ 出 願 人 北陸電気工業株式会社

富山県上新川郡大沢野町下大久

保3158番地

㉑ 代理人 弁理士 岡田梧郎

明 細 書

1. 発明の名称

Alの陽極酸化薄膜を用いた

湿度センサ素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 絶縁基板の上に形成された薄膜状バルブ金属の電極上の全面に亘つて設けられた Al 薄膜を陽極酸化して生じた酸化 Al の表面を、透水性を有する導電性金属薄膜（以下透水膜と略称する）で被覆して成ることを特徴とする、Al の陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子の製造方法。

2. 第 1 項記載の透水膜は Au, Ag, Cr, Ni 等の不銹性の金属薄膜とすることを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項記載の Al の陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子の製造方法。

3. 第 2 項記載の Au の透水膜の厚さを $500 \text{ \AA} \sim 2,000 \text{ \AA}$ とすることを特徴とする、特許請求

の範囲第 2 項記載の Al 陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子の製造方法。

4. 第 1 項記載のバルブ金属の電極は櫛（くし）状の形状とし、その両電極間に適当な電圧を印加することにより、該両電極間を短絡し、もしくは絶縁抵抗を低下させている前記透水膜の一部を自己回復（セルフヒーリング; self healing）させることを特徴とする、特許請求の範囲第 1 項～第 3 項の何れか 1 つに記載の Al の陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は Al の酸化薄膜を利用した湿度センサ素子の製造方法に関するものである。湿度センサは従来湿度感測用として一部に使用されていたのであるが、最近に至つて家庭機器等に利用されるに至つて用途は急激に拡大された。

Al 皮膜を用いたセンサは既に幾つか公知となっている。その代表的なものは次の通りである。

- (1) 特願昭 51-83507 号 (アルミニウムの陽極酸化皮膜を使用した含湿量検出素子)
- (2) 感湿素子の試作 (東京都立工業技術センター研究報告第 6 号; 1976 年, 51 頁~56 頁)
- (3) 陽極化成 Al の封孔処理効果 (Sealing Effects near the Barrier-Porous Layer Interface of Anodic Aluminas; Solid State Science, Sep., 1970)

その製法を、第 1 図を参照して極めて簡単に説明する。図はこの種のセンサ素子の平面図である。図において 1 はセラミック基板、2 は真空蒸着又はスパッタ法によつて形成した筒(くし)状薄膜電極である。即ち Ti などのバンプ金属を用いて基板 1 の全面に亘つて蒸着法又はスパッタ法によつて薄膜を形成した後、フォトリソグラフィによつて所要のくし形電極を形成する。次にアルミニウム薄膜をマスク蒸着により、くし状電極部分の全面に形成し、後硫酸、硝酸等の酸を用いて陽極酸化法により酸化 Al の薄膜 3 (疎斜線で示す)を形成する。次に、センサ素子完成後に外部引出しリード線 5 を半田付するためにマスク蒸着法により

Au の端子部 4 を設ける。その後該素子を純水を沸とうさせた熱湯中に 30 分くらい浸漬して、いわゆる封孔処理 (Sealing) を行い、最後にリード線 5 を Au 端子部 4 に半田づけする。

前述のようにして作られたセンサ素子は幾多の特徴があるが、一方次のような欠点がある。

- (1) 湿度に対するヒステリシスが大きい。

即ち第 1 図のリード線 5, 5 間のコンダクタンスが湿度の上昇と共に増加するのであるが、逆に湿度を減少すると、コンダクタンス値が、上昇のときと異なる経路 (パス) を通り、その差が大きい。いわゆるヒステリシス現象を生ずる。

- (2) 低湿度の中では、時間と共に感度が徐徐に下がる。

即ち前記リード線 5, 5 間の湿度に対するコンダクタンス値及びそのスロープが時間と共に減少する。

- (3) 高湿度の中では、感度が増加し、かつ不安定となる。

即ち相対湿度が 80% R.H. 以上の高湿度中では、

感度が次第に増加し、かつ不安定となる。

本発明の目的は前記の欠点を除去し、もしくは若しくは改善して実用に供し得る、特性の優れた酸化 Al 薄膜センサ素子の製造方法を提供することにある。

前記の目的を達成するため本発明に係る Al の陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子の製造方法は、絶縁基板の上に形成された薄膜状バンプ金属の電極上の全面に亘つて設けられた Al 薄膜を陽極酸化して生じた酸化 Al の表面を、透水性を有する導電性金属薄膜 (以下透水膜と略称する) で被覆して成ることを特徴としたものである。

次に本発明の構成について説明する。

本発明は同一の出願人、同一の発明者によつてなされた出願、即ち昭和 57 年 4 月 14 日の特許出願に係る発明、即ち発明の名称「Al の陽極酸化薄膜を用いた湿度センサ素子」(以下前出願と略称する) の製造方法に関するものである。

それ故簡単に前出願について説明する。

前出願の湿度センサ素子は、絶縁基板の上に形成された薄膜状バンプ金属の電極上の全面に亘つて設けられた Al 薄膜を、陽極酸化して得られた酸化 Al の表面を界面活性剤で被覆し、更にその上に透水性の導電薄膜の層を設けることを特徴としたものである。

即ち前出願の新規にして進歩性の大きな点は、前記透水膜を設けた点で、これによつて次に示す多くの効果を生じた。

- (1) 入力インピーダンスが低いので、該素子を用いた湿度測定回路の標準抵抗、増幅器 (以下アンプと略称する) 等から成る回路が安定し、かつ価値も低廉となる。

- (2) 本出願人と同一の出願人によつてなされた、特願昭 56-008601 号の発明に係るセンサ素子は、10 Hz 前後の共振周波数で良好な特性を示したが、50 Hz 以上になると特性は低下する。前出願の素子は 10 Hz~100 KHz の広範囲で良好な特性を示す。従つて応用範囲が非常に大きくなる。

(3)その他の諸特性は、一般品に比し前出願と同様な優れた特性を有する。

これ等の諸点については既に前出願で詳細に述べたところであり、かつ前述した従来のセンサに関する諸欠点も、前記特願昭56-008601号で詳述したので、簡単のため省略し、直ちに本発明の構成につき、実施例を用いて詳述する。

第2図は本発明の1実施例の平面図である。第1図と同一の部分については同じ符号を付して説明を省略する。21は本発明の特徴である透水膜の一部を示す。実際には21の透水膜は3の粗斜線の部分全部覆っているのであるが、説明の便宜上、図のように示したものである。

1のセラミック基板は高純度のアルミナ磁器を用い、寸法は $10\text{mm} \times 15\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ である。これを十分に洗滌、乾燥する。次にこの基板を高周波スパッタ槽に收容し、表面にTa膜をスパッタする。膜厚は $2,000\text{\AA}$ である。次に化学エッチングによりくし状電極2を形成する。くし状歯の幅は $50\mu\text{m}$ 、

する。

化成終了後十分に洗滌し、 $300^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の安定化熱処理を2時間程度行なう。

次に純水の沸とう水中で充分に封孔処理(Sealing)をする。封孔処理についても、前記、特願昭56-008601号に詳述したので煩雑を避けるため省略する。

次に該基板の粗斜線3で示した酸化Al層の表面にAuの透水膜を、高真空中で蒸着する。Auの蒸着膜の厚さと表面固有抵抗(以下比抵抗と略称する) $\rho'(\Omega/\square)$ との関係は、実測すると第3図のようになる。それ故 ρ' の値をモニターすればその膜厚が分る。実験の結果によるとAuの透水膜の厚さは $500\text{\AA} \sim 2,000\text{\AA}$ の範囲が好結果を与える。特に $2,000\text{\AA}$ 前後がよい。

最後にリード線5をAu端子部4に半田付けする。

このようにして完成した製品の絶縁抵抗を測定すると、5-5間の端子抵抗が極めて低いものが相当生じた。ことに酸化膜3の厚さが小である場合に著しい。この現象は生産の歩どまりを上げる

間隔は $50\mu\text{m}$ とした。

次に高真空中でマスク蒸着法により、粗斜線3で示す部分にAl薄膜(厚さ $5,000\text{\AA} \sim 7,000\text{\AA}$)及び4で示すAu端子部を形成する。次いで3のAl膜と4のAu端子部との間に、幅 $50\mu\text{m}$ のレジンの絶縁帯を作る。

次に該基板を、端子部4をコンモンにして3の部分稀硫酸又は硝酸の電解液中に懸垂して陽極とする。この場合前記レジンの中心線付近まで浸漬する。このようにするのは陽極酸化時に表面近くに電流の集中するのを防止し、以後の酸化が全面に亘つて均一に行なわれるようにするためである。次に純度の高いバルブ金属であるTa片を電解液中に懸垂して陰極とする。前記陽陰両極間に、最初に定電流を流して十分に化成し、次にやや高い電圧による定電圧化成を行なつて陽極化成の工程を終る。

陽極化成時にバルブ金属を用いる必要性及び陽極化成時の化学現象等については前記、特願昭56-008601号で詳述したので煩雑を避けるため省略

のに障害となる。研究の結果酸化Alの層は、厚さが薄いときは相当ポーラスであることが分つた。そうすると、その酸化膜の上にAuを蒸着すると前記多孔質部をAuの分子が埋めてゆくことになる。即ち模型的に表わすとその断面は第4図のような構造で表わされる。図において1は基板、3は酸化Alの層で21はAuの透水膜の層である。2a、2bはくし状電極の相隣る2素片を表わす。そうすると第2図から明らかなように、端子5-5間の抵抗を測れば結局、くし状歯の間の抵抗を測ることになるから、もし第4図のような構造になつてると2a-2b間の抵抗は明らかに極めて小となり、歯だしいときはAuの微粒子でショートされることになる。

それ故本発明者は2a-2b間に適当な電圧を印加すれば、その電極に接近したAuの微粒子は一瞬にして蒸気化し、従つて2a-2b間の絶縁が回復すること、即ち自己回復(セルフヒーリング; Self healing)させることが出来ることに気づいた。実験の結果によるとAuの膜厚が $2,000\text{\AA}$ 以下くらいで

あると、セルフヒーリングが極めて短時間に終了して、絶縁が回復することが分つた。

即ち第4図に示す酸化Alの層の膜厚が $5,000\text{Å}$ ～ $7,000\text{Å}$ の場合、端子部4-4に印加する電圧、即ちセルフヒーリング電圧は 130V ～ 150V が適当であること、かつセルフヒーリング時間は酸化Alの膜厚にもよるが、前記したような膜厚ならば1秒以下でよいから、実用上は10秒も見れば充分であることを確かめた。ともかくこのようにして歩どまりの問題は解決できることが分つた。ちなみにセルフヒーリングの技術は金属化紙を用いたキャパシターの製造においては古くから実用されている。

なおセルフヒーリング電圧は、できるだけ小さくすることが望ましい。あまり大きくすると酸化Al膜に損傷を与え、ひいてはセンサ特性に悪影響を及ぼすからである。また電圧が低過ぎるとセルフヒーリングはしない。それ故適当な電圧は実験によつて簡単に定めることができる。前記のセルフヒーリングの電圧は実験によつて定めたもので

ばセルフヒーリング電圧は 130V ～ 150V で充分であり、印加時間は実用上10秒以下でよい。

(v)本発明に係るセンサ素子の諸特性については、前出願で詳細に述べたので、簡単のため省略する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は皮膜形（薄膜形を含む）センサ素子の平面図、

第2図は本発明に係るセンサ素子の平面図、

第3図はAl蒸着膜の厚さと表面固有抵抗との関係を示すグラフ、

第4図は基板、くし状電極素片、酸化Al層、透水膜を含む部分の断面の模型図である。

図において、

- | | |
|-------------|-----------------------|
| 1…セラミック基板 | 4…くし状電極の端子部 |
| 2…くし状（薄膜）電極 | 5…リード線 |
| 3…酸化Al薄膜 | 21…透水性の導電性薄膜（透水膜）である。 |

代理人 井理士 岡田 梧郎



ある。なお本発明におけるセルフヒーリングの技術の利用の想像は金属化紙キャパシターの場合と異なっている。

最後にセンサとしての特性を更に安定し、向上させるためには非イオン性界面剤ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテルを用いて処理すればよい。その技術については本出願人と同一の出願人による特許出願、特願昭56-128170号に詳述してあるので省略する。

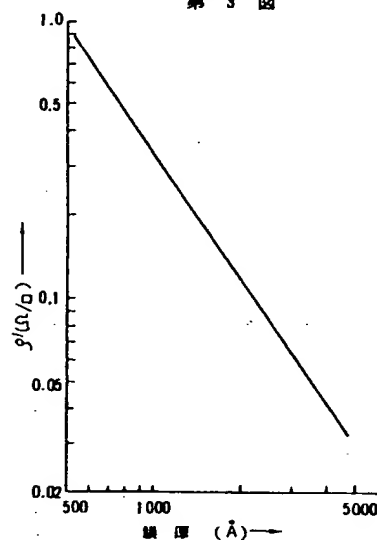
次に本発明の効果について簡単に述べる。

(i)セルフヒーリングの技術を開発することにより、透水膜を設けた、入力インピーダンスの低いセンサ素子が容易に量産できるようになり、従つて安価に提供することができる。

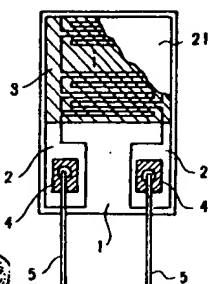
(ii)セルフヒーリングを適当な条件のもとに実施することにより電極間の絶縁抵抗を高く保持することができるようになった。従つてセンサ特性を安定に保つことができる。

(iii)酸化Al層の膜厚が $5,000\text{Å}$ ～ $7,000\text{Å}$ であれ

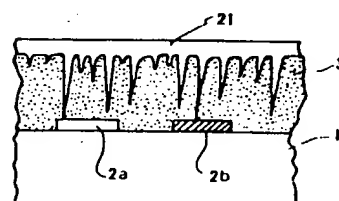
第3図



第2図



第4図



L19 ANSWER 208 OF 287 CA COPYRIGHT 2002 ACS
AN 100:87771 CA
TI Anode-oxidized aluminum **humidity sensor**
PA Hokuriku Electric Industry Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
PI JP 58189548 A2 19831105 JP 1982-70520 19820428
AB The sensor is an anodic-oxidized Al layer over a pair of comb-shaped **electrodes** on an elec.-insulating plate with a water-permeable covering layer (thickness 500-2000 Å) of elec.-conductive metal, e.g., Au, Ag, Cr, or Ni. Thus, an Al layer (thickness 5000-7000 Å) was formed by vapor deposition on a Ta-sputtered Al₂O₃ plate (10 × 15 × 0.6 mm) over a pair of comb-shaped **electrodes**. The Al layer was anode-oxidized in dil. aq. H₂SO₄ or (COOH)₂, washed by water, stabilized by heating 2 h at 300-350°, and coated with Au (thickness 2000 Å) by vapor deposition. The Au that penetrated to near the **electrodes** was removed by heating <10 s by applying 130-150 V between the **electrodes**.

L2: Entry 3 of 4

File: JPAB

Nov 5, 1983

PUB-NO: JP358189548A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58189548 A

TITLE: MANUFACTURE OF HUMIDITY SENSOR ELEMENT USED AL ANODIZED THIN FILM

PUBN-DATE: November 5, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OBARA, YOZO

NOMURA, AKIRA

US-CL-CURRENT: 204/192.1

INT-CL (IPC): G01N 27/22; H01C 7/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain easily a sensor element having low input impedance with good yield, by covering the surface of an Al₂O₃ film of a humidity sensor element utilized the Al₂O₃ film covering a pair of comb-shaped electrodes of an insulating substrate by an electrolytically conductive thin metallic film made water impermeable by a specific method.

CONSTITUTION: A Ta thin film is sputtered on a ceramic substrate and a pair of comb-shaped electrodes 2 is formed by chemical etching. Next, an thin Al film is vapor-deposited on a part shown by a rough oblique line which is included the electrode 2 and moreover, a terminal part is formed by vapor-depositing an Au 4. Then, anodic oxidation of the thin Al film of the oblique line part is performed in common with the terminal part 4 and an thin Al₂O₃ film 3 is formed. Hereafter, the stabilizing heat treatment is carried out and then, the hole sealing treatment is carried out in boiling water. After that, a stainless metallic film 21 of Au, Ag, Cr, Ni etc. is formed on the surface of the film 3 by vapor-deposition. Next, metallic particles which enter holes of the film 3 and short-circuit neighboring two pieces 2a, 2b of the electrode 2 or lower the insulating resistance, are evaporated by turning an electric current in ≤10sec. at 130∼ 150V between the electrodes 2, 2 and a water permeable metallic film 21 is formed. In this manner, a highly sensitive element having a sensor characteristic stably is obtained.